

# 環境保全のための塩化ナトリウム置換 ―銀ナノ粒子を用いた放射性金属イオン、重金属イオン、有害無機アニオン及び有害有機物の新規高効率捕捉・除去法の開発

二又 政之

埼玉大学大学院理工学研究科

## 概要

### 1. 研究目的・内容

環境汚染の原因となる放射性金属イオン、重金属イオン、無機アニオン及び有害有機物を、負電荷を持った銀ナノ粒子 (AgNP: 表面残留物であるクエン酸アニオンや、塩化ナトリウム処理により塩化物で表面残留物を置換したため、負電荷を有する) との静電的相互作用や化学吸着を利用して、汚染河川・湖水・海水及び汚染土壌等から効率的に捕捉し、同時に定量的に分離除去する手法を開発する。

### 2. 実験方法

AgNP (半径 15-20 nm, 粒子濃度  $3.3 \times 10^{14}$  個/L) をクエン酸還元法により合成した。AgNP 表面に吸着したクエン酸アニオンの負電荷や塩化物した後の塩化物の負電荷を用いて、あるいは AgNP の再利用のために PMBA (p-mercaptobenzoic acid)、PATP (p-aminothiophenol) などのチオール SAM 膜を AgNP 表面に形成し、それらのカルボキシ基及びアミノ基のプロトン解離状態 (PMBA<sup>-</sup>アニオン) 及び付加状態 (PATPH<sup>+</sup>カチオン) と、溶液中の金属カチオン及びアニオンとの静電的相互作用を利用して、AgNP を近接させた。その時、分析対象イオン濃度を変えながら、AgNP の局在表面プラズモン共鳴 (LSP) を extinction spectra 測定により測定し、孤立状態から近接状態形成が始まる臨界近接濃度 (critical concentration for flocculation, ccf) を検出した。この濃度は、溶液中の分析対象イオンの AgNP への吸着量を決める。これを差吸収分光等で決定した。また、近接した AgNP に含まれる金属イオンやアニオンの存在状態が表面被覆率や金属イオン及びアニオンを、我々が開発している flocculation-SERS 分光法により分析し、イオンの識別と共に存在状態の解析を行う。

### 3. 結果とまとめ

- AgNP の flocculation 法を開発し、差吸収分光法と flocculation-SERS 分光法により、
- (1) as-prepared AgNP を使用して、溶液中の金属カチオンの効率的捕捉 (2,000-4,000 個/AgNP) と定量分析性を実現した。塩化物置換した AgNP でもほぼ同様の結果を得た。
  - (2) PMBA-SAM 膜をコートした AgNP を用いて、溶液中の金属カチオンの効率的捕捉と定量分析に成功した。As-prepared AgNP とほぼ同程度の捕捉効率を実証した。
  - (3) PATP-SAM コートした AgNP を用いて、溶液中のアニオンの効率的捕捉と定量分析、状態分析を実現した。

以上の結果から、as-prepared AgNP とともにアニオン性チオールである PMBA-SAM 膜及びカチオン性チオールである PATP-SAM 膜を AgNP 上に形成することで、有害化学種を含む溶液中の重金属カチオン及び幅広いアニオンとのクーロン引力により近接状態を形成することができること、同時に捕捉されたアニオン種の存在状態を、flocculation-extinction 及び高感度 flocculation-SERS 分光法により詳細に分析できること、さらに AgNP の再利用可能性が明らかとなった。

### 4. 将来展望

今後、実際の環境水(自然水)や土壌中の重金属イオン、有害有機物アニオンなどの分析に適用することで、繰り返し利用可能な AgNP による効率的な汚染物質の識別と定量分析が実現できるであろう。

## 5. 参考文献

- (1) M. Futamata *et al.*, *Physical Chemistry and Chemical Physics* 13 (2011) 12454-12462, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 5271-5279, *ibid.* 114 (2010) 7502-7508, *Journal of Raman Spectroscopy* 44 (2012) 406-411.
- (2) S. Handa, Y. Yu, M. Futamata, *Vibrational Spectroscopy*, 72 (2014) 128-134. 表面科学 34 (2014) 345-350.
- (3) T. Mukaiyama, T. Yajima, M. Futamata, *Electronic Journal of Surface Science and Nanotechnology (e-JSSNT)* 13 (2015) 223-230.
- (4) M. Futamata *et al.*, *Faraday Discussions* 178 (2015) 203-220.

## 1. 研究目的

環境汚染の原因となる放射性金属イオン、重金属イオン、無機アニオン及び有害有機物を、化学還元により調製した銀ナノ粒子 (AgNP)、塩化ナトリウム (NaCl) 処理によりその表面残留物を塩化物で置換した AgNP、及びチオール被覆した AgNP との静電的相互作用や化学吸着を利用して、汚染河川・湖水・海水及び汚染土壌等から効率的に捕捉し、同時に定量的に分離除去する手法を開発する。具体的には、次の1. 1~1. 3のとおりである。

### 1. 1 放射性金属の除去

化学還元により生成した AgNP、それを NaCl 処理した AgNP を直接、または p-メルカプト安息香酸 (PMBA) 単分子膜で修飾したのち、水溶液中のセシウム ( $^{137}\text{Cs}$ ) やストロンチウム ( $^{90}\text{Sr}$ ) 等の半減期の長い放射性金属イオン分散液と混合する。金属イオンを、AgNP 表面負電荷または、プロトン解離した PMBA<sup>-</sup>イオンとの静電引力により捕捉する。このとき AgNP は静電引力で凝集・沈殿するので、遠心分離機を用いて、 $^{137}\text{Cs}^+$  や  $^{90}\text{Sr}^+$  を捕捉した AgNP ごと溶液相から分離・除去する。金属イオンの捕捉効率として、AgNP サイズ・粒子数密度から見積もった理論値 (~2 mol/AgNP 1Kg) の 70% (=200 gCs<sup>+</sup>, 130 gSr<sup>2+</sup>/AgNP 1Kg) を目標とする。

### 1. 2 重金属の除去

自然水や土壌の重金属汚染は、低濃度であっても生体系に蓄積し、それを人間が摂取することで、間接的にも深刻な影響をもたらす。本研究では、銀ナノ粒子を用いて、自然水及び土壌中の Pb<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup> などの重金属イオンを効率的に捕捉・除去する手法の開発を目的とする。金属イオンの捕捉効率として、理論値 (~2 mol/AgNP 1 Kg) の 70% (=80 gFe<sup>3+</sup>, 80 gNi<sup>2+</sup>/AgNP 1 Kg) を目標と

する。

### 1. 3 有害有機物及び無機アニオンの除去

産業廃棄物、投棄ごみ、工場排水等に起因する PCB、DDT、ダイオキシンなどの有機物は、自然に分解されにくく生物濃縮によって人体や生態系に害をおよぼす。開発途上国においては、現在でも深刻な問題を引き起こしている。同様に、ヒ酸、クロム酸、セレン酸等の有害無機イオンについて検討する。理論値 (~1 mol/AgNP 1 Kg) を目標として、汎用で効率的な捕捉/除去法を確立する。

## 2. 研究方法

本研究は、申請者が最近見いだした以下の結果を利用して、溶液中の分析対象化学種を AgNP の flocculation 法により捕捉し、分光学的に検出し同時に定量分析すること、さらに化学種の識別と状態分析を flocculation-SERS 分光により高感度で行うものである。具体的には、化学還元で調製した銀ナノ粒子 (AgNP)、あるいはその表面を塩化物で置換した AgNP の負電荷と放射性および重金属イオン、無機アニオン、有害有機分子を静電的相互作用及び、対象種の孤立電子対による配位結合形成により近接状態 (flocculation) を形成することで、捕捉する。

近接状態形成を AgNP の局在表面プラズモン (localized surface plasmon, LSP) 共鳴を extinction spectra 測定により検出する。近接 AgNP 間の増強電場を利用して対象種の超高感度ラマン分光測定を行い、識別と状態分析をする。対象種は、近接 AgNP と共に遠心分離等により、自然水から除去する<sup>[1]</sup>。

また、AgNP の再利用を行うために、AgNP 表面に極性基を持つチオールを吸着させ、カルボキシ基やアミノ基を利用して、溶液中のカチオンと共にアニオンを捕捉する方

法についても検討する。具体的な研究内容は、以下の通りである。

## 2. 1 金属イオン捕捉法の最適化

- ①最適捕捉条件の確立: NaCl 置換した銀ナノ粒子の形状・サイズ・表面修飾分子の種類と、捕捉性・凝集性の関係を詳しく解析し、最適捕捉条件を見いだす。銀ナノ粒子に捕捉した金属イオンを高感度ラマン分析し、水和などの存在状態や酸化数を解析し、捕捉効率の改善に生かす。
- ②定量分析性: 幅広い濃度の金属イオン溶液に対して、捕捉量の定量性を ICP 発光分析で明らかにする。
- ③再利用性: 金属イオンを銀ナノ粒子に捕捉したのち、遠心分離で濃縮した銀ナノ粒子分散液の pH を下げ、カルボキシル基にプロトン付加することで、金属イオンを溶液相へ再放出する。その溶液の溶媒蒸発による濃縮、汚染液の体積削減、加工性を確かめる。銀ナノ粒子の再利用性を明らかにする。

## 2. 2 放射性金属及び重金属イオンへの適用

- ①放射性金属イオンを、自然水および土壌中から、試験溶液に分散する手法の最適化: 汚染土壌の試験水溶液への震盪抽出について、金属イオンの捕捉効率を AgNP 添加量・粒子サイズ・表面修飾基を変えて測定し、最適な抽出条件を見いだす。
- ②重金属イオンの捕捉法の確立: 重金属イオンを、NaCl 置換により負電荷を持つ銀ナノ粒子、及びカルボン酸系及びキレート系チオールで修飾した銀ナノ粒子を用いて、静電的及び化学的相互作用により捕捉し、遠心分離で除去する。効率的な捕捉法を確立する。

## 2. 3 有害有機物及び無機アニオンへの適用

有害有機物の多くは、アミノ基やカルボキシ基やハロゲン化物基等を有している。これらの官能基は、窒素・酸素・ハロゲン原子の孤立電子対による配位結合形成により、金属ナノ粒子に化学吸着する性質を持つ。また、これらの官能基へのプロトン付加/解離を pH で制御し、有機分子に正/負の電荷を付与できる。これらの物理化学的性質を利用して、銀ナノ粒子に、有害有機分子及びモデル分子を効率的に吸着(捕捉)させる。ヒ酸、クロム酸、セレン酸等の有害無機アニオンも PMBA のかわりに PATP(p-アミノチオフェノール)を用いることで、金属イオンと同様に捕捉できる。データベースを用いて、捕捉した有害分子・イオンを

超高感度ラマン分析により識別し、同時に定量分析し、除去する方法を確立する。

## 3. 実験方法

### 3. 1 銀ナノ粒子(silver nanoparticle, AgNP, 試料(a))の調製

AgNP はクエン酸還元法により合成した<sup>[2]</sup>。粒子半径はシリコン基板上に固定した試料の SEM 測定から、15-20 nm であった。調製された AgNP 表面にはクエン酸及びその部分的な分解物である a-カーボンが吸着しており、結果的に AgNP は負電荷を有しているために、水溶液中に分散し、数カ月にわたり沈殿することなく、安定に保持できる<sup>[1]</sup>。AgNP の粒子濃度について、合成に使用した AgNO<sub>3</sub> がすべて反応して半径 15 nm の AgNP が生成したと仮定する方法と、AgNP の extinction 強度(absorbance)から計算する方法<sup>[3]</sup>を用いて、試料溶液中の AgNP 濃度を見積もった。得られた結果は、それぞれ  $1.9 \times 10^{15}$  個/L と  $3.3 \times 10^{14}$  個/L であり、よく対応した結果が得られた。前者がやや多めにしたのは反応収率=100%としたからであり、この値は AgNP 粒子密度の上限を与える。そこで、ここでは、後者の extinction spectra から見積もった値  $3.3 \times 10^{14}$  個/L を、チオールの表面被覆率や金属イオン及びアニオン用いた。

### 3. 2 化学還元法で調製した銀ナノ粒子へのチオールコート(試料(b)):

#### 3. 2. 1 p-メルカプト安息香酸(p-mercaptobenzoic acid, PMBA)自己組織化単分子膜(self-assembled monolayer, SAM)

PMBA-SAM 膜を AgNP 表面に形成するために、PMBA 水溶液を塩基性(pH~7 > pKa=5.8)とし、カルボキシル基をプロトン解離させることで溶解度を上げ、 $10^{-3}$  M の比較的高濃度の PMBA 水溶液を調製した。

- (i) 中性 pH で PMBA-アニオン吸着後のプロトン付加: AgNP 分散液に、pH=7.0 の  $2 \times 10^{-4}$  M PMBA 水溶液を添加し、1 時間静置した。そのあとで、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を添加して溶液を酸性(pH2-3)に調整し、吸着 PMBA へのプロトン付加を行った。
- (ii) 酸性 pH でのプロトン付加した PMBA 分子の吸着: AgNP 分散液と、pH=7.0 の  $2 \times 10^{-4}$  M PMBA 水溶液それぞれに H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を添加して溶液を酸性(pH2-3)に

調整し、1 時間静置した後、AgNP 分散液と PMBA 水溶液を混合し、AgNP 表面に PMBA-SAM 膜を形成した。

### 3. 2. 2 p-アミノチオフェノール (p-aminothiophenol, PATP)-自己組織化単分子膜 (self-assembled monolayer, SAM)

PATP-SAM 膜を AgNP に形成するために、酸性条件 ( $\text{pH}=2.2 < \text{pKa}=6.9$ ) で、 $1.7 \times 10^{-3} \text{ M}$  PATP 水溶液を調製したのち、 $\text{pH}$  を同様に制御した AgNP 分散水溶液と混合した (試料(c))。比較のために、 $\text{pH}=11 > \text{pKa}$  の条件で  $8.6 \times 10^{-4} \text{ M}$  PATP 水溶液を調製し、同様に AgNP 分散液と混合し、SAM 膜を形成した (試料(d))。

### 3. 3 調製した AgNP による溶液中の対イオンの捕捉・検出

#### 3. 3. 1 AgNP 試料(a), (b)による金属イオンの捕捉・検出

裸の AgNP 表面は、クエン酸残留物に覆われている。クエン酸残留物の負電荷と溶液中の金属イオンの静電的相互作用を利用して、AgNP で金属イオンを捕捉する。捕捉された金属イオンを差吸収分光・ICP 発光分光で定量分析するとともに、我々の開発した flocculation-SERS で状態分析する。ここでは、この新規分析法の分析能力を明らかにするために、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属など静電パラメータ ( $\zeta = \frac{z^2}{r}$ , z: 電荷, r: イオン半径) の異なる種々の金属イオンを用いた。濃度の異なる種々の金属イオンの捕捉性を、extinction spectra 測定により、flocculation 形成に伴う LSP 共鳴スペクトル変化に基づいて解析した。

#### (i) 差吸収分光による捕捉金属イオンの定量分析<sup>[1]</sup>

一般に遷移金属イオンでは、水溶液中で可視領域に吸収ピークを持つ。例えば、 $\text{Cu}^{2+}$  イオンは、770-800 nm にピークを持つ d 軌道準位間遷移に基づく吸収を有する。また、ほとんどの遷移金属イオンは、中性～弱塩基性  $\text{pH}$  で水酸化物の沈殿を生じる。例えば、 $\text{Cu}^{2+}$  は  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  の沈殿を与える。このとき溶解度積  $\text{Ksp}(\text{Cu}(\text{OH})_2)=2.2 \times 10^{-20}$  なので、 $\text{Cu}^{2+}=4 \times 10^{-4} \text{ M}$  のとき、 $[\text{H}^+] > 1.5 \times 10^{-7} \text{ M}$  でないと沈殿を生じる。強塩基性では再び溶解するものの  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$  などとして負電荷を有するため、負電荷を帯びた AgNP で捕捉するこ

とはできない。ここでは、弱酸性～微酸性条件で正電荷を有する水和遷移金属カチオンを、クエン酸残留物により負電荷を有する AgNP で捕捉する。捕捉前後の上澄み液の吸収スペクトル測定の差を用いて、AgNP への吸着量を見積もった。アルカリ金属・アルカリ土類金属の場合には、そうした  $\text{pH}$  についての制約は無いので、それらの塩を用い  $\text{pH}$  制御せずに用いた。

(ii) ICP (高周波誘導結合プラズマ, Inductively-coupled plasma, ICP) 分析: アルゴンガス雰囲気下で  $1,000^\circ\text{C}$  以上の高温で原子化された金属イオンの発光スペクトル (励起電子状態から基底状態への発光スペクトル) を利用して定量分析する。またはイオン化に ICP を用い、そのあと質量分析により定量分析する。ICP 分析は定量分析性には優れているが、溶解性・濃度調製などの前処理や、既知濃度標準溶液による検量線の測定が必要であり、装置自体が高価で利用性が限られているなどの利用困難さがある。そこで、差吸収分光法による測定結果を ICP 分析による測定結果と比較することで、差吸収分光法の有効性を確かめた。

#### 3. 3. 2 AgNP 試料(c), (d)による溶液中のアニオンの捕捉・検出

酸性条件で AgNP 表面に PATP の SAM 膜を形成した試料溶液 (PATP のアミノ基は、プロトン付加し  $\text{-NH}_3^+$  として存在) に、アニオンとして  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ , 又は  $\text{NaOH}$  を添加し、extinction スペクトルを測定した。近接状態が形成された試料について SERS スペクトル測定を行い、存在状態の分析を行った。

#### 3. 4 FDTD 法による局在表面プラズモン共鳴解析及び局所電場解析

クエン酸残留物やそれを置換した塩化物で覆われた負電荷を有する AgNP との静電的相互作用を利用して、溶液中の金属イオンを捕捉し検出するために、AgNP が flocculation を形成したことを extinction スペクトル測定により確かめる必要がある。FDTD 法 (Finite Difference Time Domain, 時間領域差分法) は、任意の形状を有するナノ構造体に白色光やレーザ光を照射した時の、LSP 共鳴吸収・弾性散乱 (遠方電場) などによる光応答を、ナノ構造体近傍に形成される局所 (近接場) 電場強度分布とともに、Maxwell の微分方程式の解を数値計算により得るものである。これまでの研究で、計算領域の微小区分 (メッシュ、グ

リッド)を十分小さく(例えば、それが有するナノ構造サイズの 1/10 程度)することで、解析解と同等の精度で正確な電磁場応答が得られることが知られている<sup>[1]</sup>。ここでは、孤立 AgNP および近接 AgNP の extinction (= 吸収 + 散乱による入射光の減光) スペクトルを理論的に得る。また、近接した銀ナノ粒子間に捕捉された金属イオン系が与えるラマンスペクトル測定を通して、表面のクエン酸や塩化物イオンや金属イオンの存在状態を解析するために、カップルした LSP 共鳴によりナノギャップに形成される増強電場を解析する。

#### 4. 得られた結果と考察

##### 4.1 裸の AgNP による種々の金属イオンの捕捉と検出

種々の金属イオンを含む AgNP 分散水溶液中では、AgNP 表面のクエン酸の電荷との静電引力のために、バルク溶液中よりもずっと高い濃度で AgNP 表面付近に金属イオンが集合し、AgNP 表面負電荷とともに層状の電気二重層を形成している。金属イオン濃度が臨界近接濃度 (critical concentration for flocculation, ccf) を超えると、LSP 共鳴ピークが孤立粒子による 400 nm 付近の 1 本だけでは

なく、近接粒子によるカップリングで長波長側 500-700 nm 付近に付加的なピークが観測される<sup>[1]</sup>。本研究では、溶液中の金属イオンの濃度を変えて臨界近接濃度 ccf を測定した。このとき用いた AgNP サイズ (15-20 nm) と粒子濃度 ( $3.3 \times 10^{14}$  個/ L) がわかっているので、1 個の AgNP に捕捉されている金属イオンの数や、分散液 1 L 中の AgNP に捕捉された金属イオンの総数を見積もることができる。分析的にも差吸収分光や ICP 発光分析により、AgNP に捕捉された金属イオンの量を定量分析することができる。

まず、Fig. 1a に示すように孤立状態の AgNP は 400 nm 付近に LSP ピークを与えた。AgNP 分散液に金属塩を加え、金属イオン濃度を高くすると、上記の金属イオンの種類に依存して特定の濃度で近接状態が形成され、長波長側 500-700 nm に付加的なピークが測定された (Fig. 1b)。また、裸の AgNP 系では、次に示すように PMBA-SAM 膜をコートした AgNP 系に比べて、長波長側のピークがやや不明瞭であり、孤立粒子の LSP ピークの強度低下と共に、次第に幅広い波長範囲で緩やかに散乱強度が増加 (ベースラインが増大する) 傾向が見られた。金属イオンごとの臨界近接濃度 (ccf) をまとめると、Table 1 の結果となった。

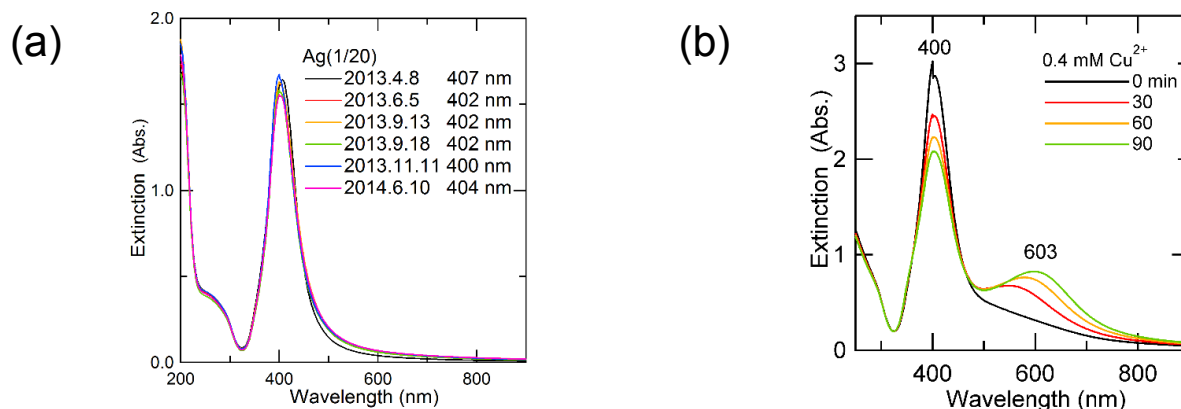


Fig. 1. Extinction spectra of as-prepared AgNP: (a) isolated state, (b) flocculated state

Table 1. AgNP の近接状態形成に必要な金属イオン濃度 (臨界近接濃度, ccf)

価数	金属イオン	臨界近接濃度 (mM)	イオン半径, r (nm)
1	Cs <sup>+</sup>	35	0.18
	Na <sup>+</sup>	30	0.16
	Li <sup>+</sup>	50	0.09
2	Cu <sup>2+</sup>	0.4	0.087
	Fe <sup>2+</sup>	0.5	0.092
3	Fe <sup>3+</sup>	0.05	0.079

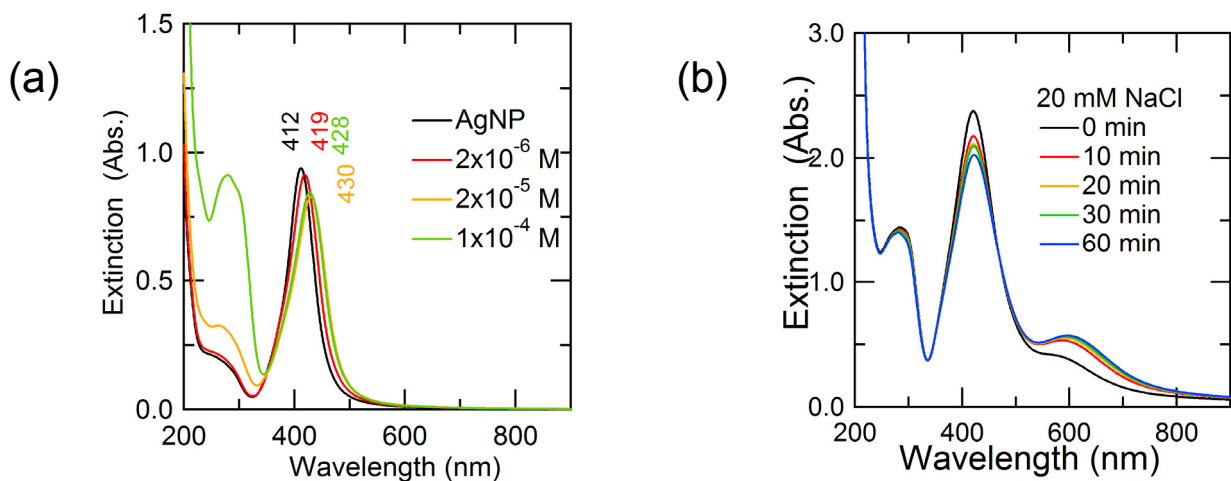
ここで明らかなように、金属イオンの電荷が増大すると急激に  $ccf$  が低下した。これは、臨界凝集濃度に対する Schulze-Hardy 則<sup>[4]</sup> ( $ccf \propto 1/z^6$ ,  $z$ :対イオン電荷)に対応しており、大きな電荷を持った金属イオンにより、AgNP 表面電荷が効率的に中和されるためである。得られた  $ccf$  から、1 個の AgNP に捕捉された金属イオンの量を見積もることができる。まず捕捉イオンの数(個/ AgNP)について理論的予測を行う。電気的中性則を満足するように電気二重層内に金属イオンが分布することから<sup>[4]</sup>、クエン酸イオンの占有面積を  $0.25 \text{ nm}^2/\text{分子}$ とすると<sup>[5]</sup>、 $r=20 \text{ nm}$  の AgNP 1 個の表面にクエン酸約 10,000 個が吸着する。これに対応して、AgNP の電気二重層内に金属イオンが  $10^4$  個存在する。AgNP 濃度は  $3.3 \times 10^{14}$  個/L ( $0.0145 \text{ g-AgNP/L}$ )なので、 $3.3 \times 10^{18}$  個/L の金属イオンが捕捉される。この値は、AgNP-1 Kg あたり  $0.38 \text{ mol}$  の金属イオンを捕捉できることを示す。クエン酸の AgNP への吸着状態に関しては、従来から強い吸着性は知られているものの詳しい解析はなされていなかった。最近ようやく、クエン酸が化学還元で形成した金属ナノ粒子に強く吸着し、条件によっては物理吸着も併用し多層膜も形成すると報告されている<sup>[6]</sup>。ここでは、上記のようにクエン酸単相膜を仮定して、金属イオン捕捉量を見積もった。この値は、試料溶液中の  $\text{Cu}^{2+}$  イオンの  $750\text{-}800 \text{ nm}$  の吸収強度を、近接の前後で測定し差を取ることで吸着量を求める差吸収分光法の結果 ( $2,000$  個  $\text{Cu}^{2+}/\text{AgNP}$ )とよく対応し、ICP 分析により支持された<sup>[5]</sup>。

ここで形成された近接 AgNP では、溶液中の金属カチオンが、Ag 表面に吸着したクエン酸アニオンとの静電的な相互作用により捕捉されている。そこで、近接 AgNP のラマン分光測定を行い、捕捉された金属イオンの存在状態の分析を試みた。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液中では、クエン酸アニオンのラマンバンドが検出できた。これに対して、 $\text{NaCl}$  溶液を添加したとき、AgNP 表面のクエン酸が塩化物イオンで置換され、 $\text{Cl}^-$ アニオンの負電荷との相互作用で金属イオンが捕捉されている。このことは、Ag-Cl 結合の伸縮振動モードのラマンバンド ( $230 \text{ cm}^{-1}$ ) 検出により確かめられた。さらに、 $\text{LiCl}$  溶液を添加した時は、 $\text{NaCl}$  添加とは異なり Ag-Cl 結合がごく弱く、かつ  $210 \text{ cm}^{-1}$  に観測された。これは、AgNP 表面の  $\text{Cl}^-$ イオンにごく近接して水和金属イオンが存在していることによる。すなわち、 $\text{AgNP-Cl}^- \cdots \text{Li}^+ \text{aq} \cdots \text{Cl}^- \text{AgNP}$  では、 $\text{Na}^+$ イオンに比べて、 $\text{Li}^+$ イオンの静電パラ

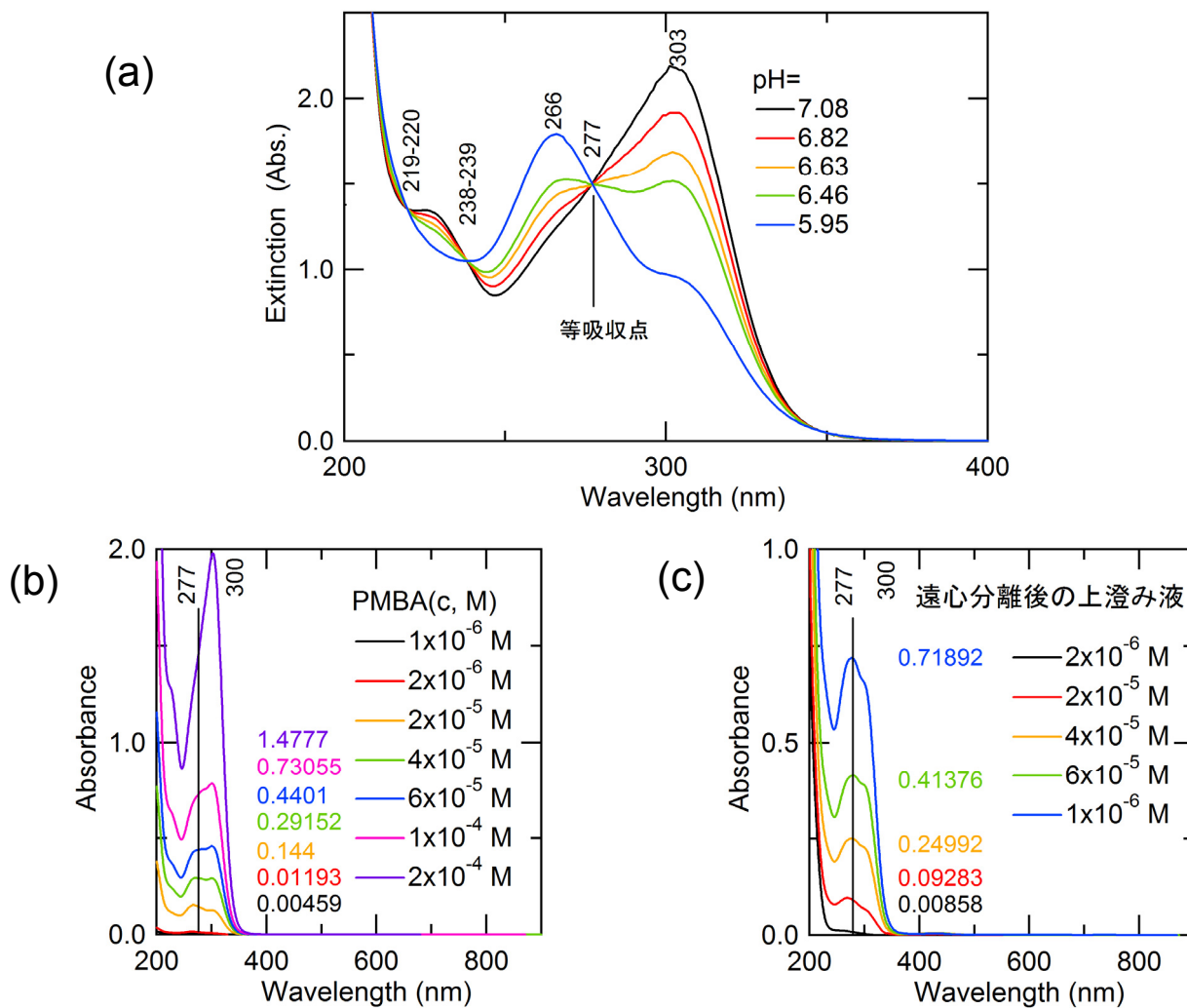
メータずっと大きいために、第二層まで強く水和された溶媒和構造が形成されており、結果的に AgNP 間距離が大きくなり、ナノギャップ電場が弱まり、かつ  $\text{Li}^+$ と  $\text{Cl}^-$ の相互作用が Ag-Cl 結合を弱める結果、より低い波数にピークが観測されたものと考えられる。これらの結果は、金属イオンの静電パラメータの違いが、AgNP 表面の  $\text{Cl}^-$ アニオンとの相互作用に影響を与える結果、本研究で提案する新規分析法により金属イオンの識別も可能であることを示している。定量的な分析のために、より詳しい解析を進めている。

#### 4. 2 PMBA-SAM 膜を形成した AgNP による種々の金属イオンの捕捉と検出

AgNP に PMBA-SAM 膜をコートし、溶液の pH を中性側 ( $\text{pH} > \text{pKa}$ ) とすることで、カルボキシ基のプロトン解離を起こせる。さらに、溶液中に金属イオンを添加すると、 $\text{AgNP-PMBA} \cdots \text{M}^+ \cdots \text{ABMP-AgNP}$  の形で静電的なイオン対の形成を通して、AgNP が近接することが判明した。このとき、extinction スペクトル測定により、孤立粒子の LSP とともに  $630 \text{ nm}$  付近にカップルした LSP による付加的な共鳴バンドが観測された (Figs. 2a-2b)。臨界近接濃度 ( $ccf$ ) は、金属イオンの価数の増加とともに大きく低下し、裸の AgNP 系の結果と同様に Schulze-Hardy 則に従うことが判明した。このとき、1 個の AgNP に捕捉される金属イオンの量は、4. 1 と同様に、例えば  $\text{Cu}^{2+}$  イオンの場合、 $\sim 2,000$  個/AgNP と求められた。ここではまず、差吸収分光により PMBA の被覆率を求め、AgNP 1 個あたりの負電荷総数を求めた。Figs. 3a-3c に示すように、PMBA は pH に依存してわずかにシフトする  $266\text{-}303 \text{ nm}$  に吸収ピークを与える。pH に依存しない等吸収点が  $277 \text{ nm}$  に観測されたので、この波長の吸収強度を、検量線を引いて濃度と対応付けた。実験方法で詳しくまとめたように、AgNP に吸着前後の上澄み溶液の  $277 \text{ nm}$  の吸収強度の減少量から、吸着量を見積もった。その結果、最大約  $8 \times 10^4$  個の PMBA が、AgNP に吸着していることが判明した。このマクロな分光法で見積もられた値は、(111)ファセットが支配的に顕在化した AgNP (半径  $20 \text{ nm}$ ) の表面 Ag 原子数約  $7 \times 10^4$  個とよく一致している。さらに、ここで吸着チオールの硫黄 (S) 原子数を、ICP 発光分析法を用いて解析したところ、 $7.8 \times 10^4$  個/AgNP と、Ag 原子数とよく一致した。これは、銀原子 1 個にチオール分子が 1 個結合していることを意味する。実際には AgNP の表面粗さや粒子サイズの分布を反映して



**Fig. 2.** Extinction spectra of PMBA-SAM coated AgNP at neutral pH: (a) isolated state, and (b) flocculated state after addition of metal cations ( $\text{Na}^+$ )



**Fig. 3.** Absorption spectra of PMBA: (a) at various pH in solutions, (b) absorption intensity at various concentrations in solutions, and (c) in supernatant solutions after centrifugation of AgNP



やや大きめの値が得られたものと思われる。さらに、金属イオンの吸着量は、例えば  $\text{Cu}^{2+}$  イオンについての 750-800 nm 付近の d 軌道遷移ピークについての差吸収分光から、2,000 個/AgNP と見積もられた(1 価のイオンでは、その約 2 倍)。この結果は、ICP 発光分析で得られた値とよく対応している。以上のように、マクロな差吸収分光法でも検量線を引くことで、ICP 発光分析法と同等の精度で、表面 Ag 原子数、吸着チオール量、及び金属イオンの吸着量を求めることができた。ここで開発している flocculation 法による

溶液中の有害金属イオンの捕捉と定量検出性が確かめられた。

さらに、extinction スペクトル測定で、金属イオン添加により近接 AgNP の生成が確かめられると同時に、捕捉された金属イオンとプロトン解離した PMBA-アニオンの相互作用が、COO<sup>-</sup>アニオンの 1,400-1,430  $\text{cm}^{-1}$  の対称伸縮振動ラマンバンドのピーク波数から詳細に解析できることが判明した (Fig. 4)。実際に、COO<sup>-</sup>対称伸縮振動の波数は、同じ価数の金属イオンにおいては、ストークス半径の増加

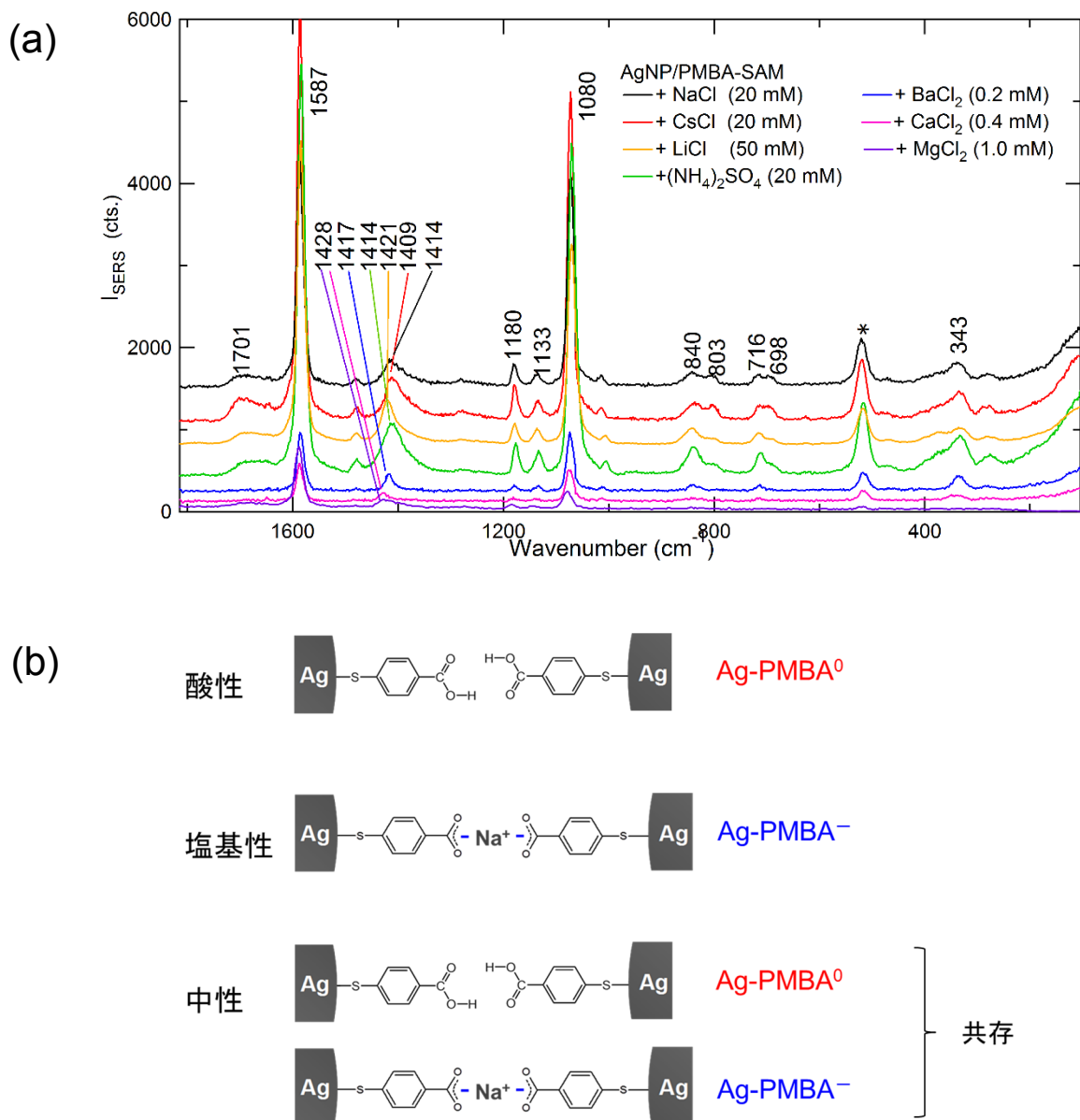


Fig. 4. (a) Raman spectra of COO<sup>-</sup> stretching mode of PMBA on AgNP suspension containing various metal ions, (b) schematic structures of flocculated PMBA-SAM coated AgNPs at various pH



**Table 2.** AgNP 表面の PMBA 分子の COO- 伸縮振動バンドのピーク波数の金属イオン依存性

価数	金属イオン	ピーク波数, $\text{cm}^{-1}$	イオン半径, $r$ (nm)	ストークス半径*, $r_s$ (nm)
1	$\text{Cs}^+$	1409	0.18	0.12
	$\text{NH}_4^+$	1414	0.148	0.13
	$\text{Na}^+$	1414	0.16	0.18
	$\text{Li}^+$	1421	0.09	0.24
2	$\text{Ba}^{2+}$	1417	0.14	0.29
	$\text{Ca}^{2+}$	1428	0.11	0.31
	$\text{Mg}^{2+}$	1428	0.086	0.35

\*電導度から求めた水和イオンの半径

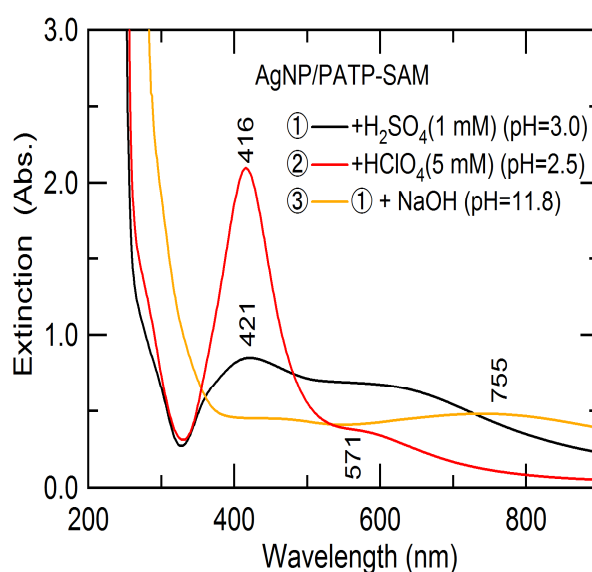
とともに増加することが明らかとなった (Table 2, [7])。このことは、PMBA-SAM をコートした AgNP では、金属イオンの捕捉を行えるだけでなく (Fig. 4b)、金属イオンの識別をラマンスペクトル測定により行えることを示しており、本手法の有用性を示している。

また、ここではいくつかのアルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオン、遷移(重)金属イオンについての結果を示した。さらに、それら以外の幅広い金属イオンに対して、本手法が利用できることは原理的に明らかであり、現在系統的に検討を進めているところである。

#### 4. 3 PATP-SAM 膜をコートした AgNP による溶液中のアニオンの検出

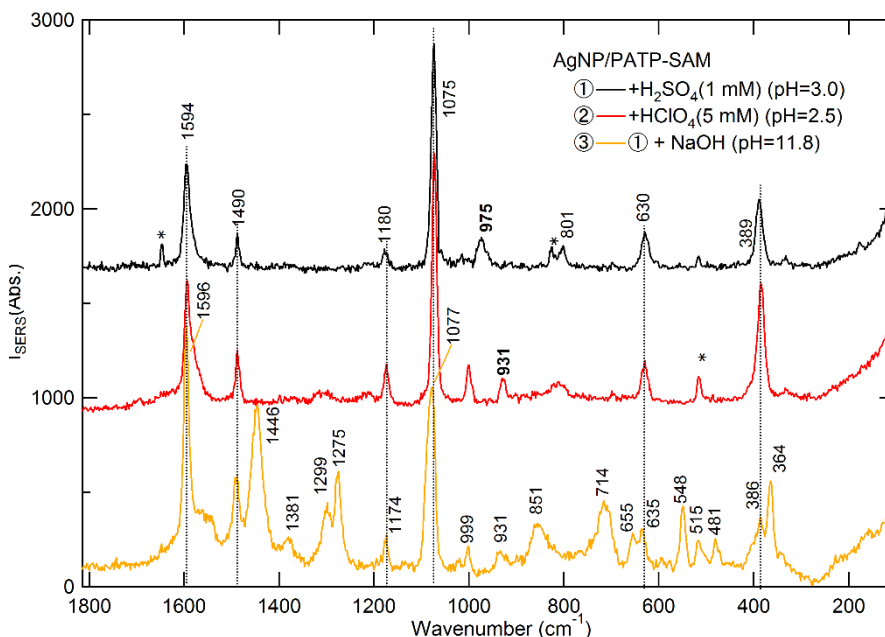
AgNP の孤立分散液 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸性) に PATP 水溶液 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸性) を添加し、溶液を混合した ( $\text{pH}=3.0$ ) (試料(c))。このとき Extinction スペクトル (Fig. 5) は、600-650 nm に LSP ピークが観測され AgNP の近接状態形成が確認された。次に、試料(c) の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を  $\text{HClO}_4$  に置き換えた試料を調製して同様の測定を行った ( $\text{pH}=2.5$ , 試料(c'))。  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の添加時と比較するとやや強度が弱いものの、この試料でも 600 nm 付近に付加的なピークが観測され、近接状態の形成が確認できた。先ほどの試料(c) に、NaOH を添加して  $\text{pH}=11.8$  に調整した (試料(d))。このとき Extinction スペクトルを測定すると、600 nm のピークは 700 nm にシフトするものの近接状態を保持することが判明した。これら 3 種類の試料溶液について、明瞭な SERS スペクトルを測定できた (Fig. 6)。あとで吸着状態について説明する。

AgNP 分散液と PATP 水溶液を混合すると、PMBA の場合と同様に、Ag-S 結合の形成により PATP はチオール基



**Fig. 5.** (Left) Extinction spectra of PATP-SAM coated AgNPs: at  $\text{pH}<\text{pKa}$  containing  $\text{SO}_4^{2-}$  ions (①), and containing  $\text{ClO}_4^-$  anions (②), and at  $\text{pH}>\text{pKa}$  (③)

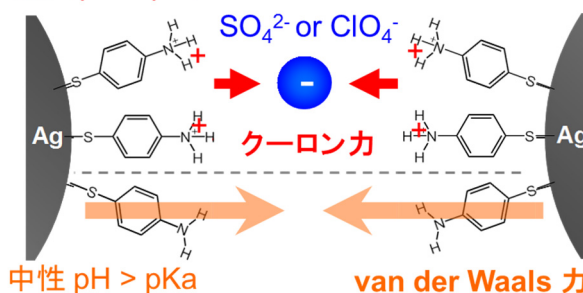
で AgNP 表面に吸着し PATP-SAM 膜を形成している。PATP の  $\text{pKa}$  は 6.9 であるため、酸性溶液中では、アミノ基にプロトン付加した PATP カチオンとして存在している。この AgNP 表面に吸着した PATP カチオンと溶液中の  $\text{SO}_4^{2-}$  や  $\text{ClO}_4^-$  との間にクーロン引力が働くことで、AgNP の近接状態が形成されたものと考えられる。アニオンを介して AgNP が近接している証拠として、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  及び  $\text{HClO}_4$  により酸性にした溶液の SERS スペクトルに、 $\text{SO}_4^{2-}$  及び  $\text{ClO}_4^-$  の S-O 及び Cl-O 結合の  $\nu_1$  対称伸縮振動が、それぞれ 973, 931  $\text{cm}^{-1}$  に観測された<sup>[7]</sup> (Fig. 6)。さらに、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸性で AgNP/PMBA-SAM を形成した後、NaOH で  $\text{pH}=11.8$  に調整した試料の SERS スペクトルには、 $\text{SO}_4^{2-}$  の対称伸



**Fig. 6.** (Middle) Fig. 6 Raman spectra of PATP adsorbed on AgNP suspension: at  $\text{pH} < \text{pKa}$  containing  $\text{SO}_4^{2-}$  ions (①), and containing  $\text{ClO}_4^-$  anions (②), and at  $\text{pH} > \text{pKa}$  (③)

縮振動のピークが観測されなかった。このことは、中性 pH 条件では PATP のアミノ基はプロトン付加しておらず、van der Waals 力により AgNP が近接したためと考えられる。次に、測定された PATP 及び溶液中から AgNP 間に捕捉されたアニオンの SERS スペクトルの帰属を行った。試料(c)と(c')は酸性条件 ( $\text{pH} < \text{pKa}$ ) で測定されたものであり、 $973, 931 \text{ cm}^{-1}$  の  $\text{SO}_4^{2-}$  及び  $\text{ClO}_4^-$  の対称伸縮振動以外の PATP のラマンピーク波数 ( $1594, 1490, 1180, 1075, 801, 630, 389 \text{ cm}^{-1}$ ) は、よく一致している。これらは、アミノ基にプロトンが付加した PATP カチオン ( $\text{PATP}^+$ ) のピークであると考えられる。ここで PATP カチオンのものとして観測された SERS スペクトルは、これまで文献で中性の PATP のものとされている SERS スペクトルと同一であった。これに対して、酸性で調製した近接 AgNP 溶液の pH を中性まで上げたところ ( $\text{pH} > \text{pKa}$ )、AgNP/PATP<sup>0</sup>-SAM によると考えられる 1596, 1491, 1446, 1381, 1299, 1275, 1174, 1077, 999, 931, 851, 714, 655, 635, 548, 386, 364 (下線は中性 pH 条件に特有のピーク) が観測された。プロトン付加した  $\text{PATP}^+$  と中性の  $\text{PATP}^0$  がチオール基で Ag に吸着した構造を DFT 法で計算を行ったところ、実測値の  $\text{PATP}^+$  と  $\text{PATP}^0$  に伴うラマンバンドの変化と対応して、ラマン散乱のピーク波数が変化した<sup>[7]</sup>。以上の結果は、カチオン性チオ

酸性条件でPATPを吸着、アニオン添加  
酸性 pH < pKa



**Fig. 7.** Schematic structures of flocculated PATP-SAM coated AgNPs at various pH

ールである PATP-SAM 膜を AgNP 上に形成することで (Fig. 7)、有害化学種を含む溶液中の幅広いアニオンとのクーロン引力により近接状態を形成することができること、同時に捕捉されたアニオン種の存在状態を、Flocculation-SERS 法の高感度性により、詳細に分析できることを示している。

AgNP の再利用性に関して、上記の通り PMBA、PATP について試料溶液の pH 制御により flocculation 形成後のナノギャップの pH が制御され、PMBA や PATP のプロトン解離/付加が制御できることが確かめられた。従って、以下

の手順で AgNP の再生と再利用が可能と考えられる。①溶液中イオンの捕捉・近接状態形成後、遠心分離により AgNP を溶液中から分離する。②AgNP を別の溶液に再分散し、pH を制御し、PMBA-アニオン及び PATP+カチオンを生成し、再び溶液中のイオンの捕捉を行う。

#### 4. 4 その他

さらに、アデニン(A)、グアニン(G)、シトシン(C)、チミン(T)、ウラシル(U)の5つの DNA 及び RNA 塩基について、AgNP と同様にクエン酸還元法で形成した金ナノ粒子 AuNP を用いて、アミノ基やイミノ基を介して、配位結合により金ナノ粒子に化学吸着することを確認した。このとき塩基分子の種類、特に一級アミノ基のある塩基(A, G, C)か、ない塩基(U, T)どうかにより、AuNP への吸着の強さが異なることが判明した。A, G, C 塩基は U, T に比べて、臨界近接濃度 ccf が、ほぼ 1/100 以下と低く、強く吸着する。差吸収分光法により塩基の AuNP による捕捉量(吸着量)を定量分析できるとともに、Flocculation-SERS 法により、これらの塩基の識別と状態分析が可能であることを見いだした<sup>[8]</sup>。

また、flocculation 法のより幅広い金属系への展開として、2つの金属ナノ粒子のうち1つを金属基板に置き換えたギャップモード配置についても、同様に検討した。その結果、幅広い遷移金属基板で一分子ラマン検出感度がえられ、溶液中の目的化学の高感度検出、状態分析が行えること、金属基板以外にも高屈折率基板へも適用できることを見いだした<sup>[9,10]</sup>。

#### 5. 結論と将来展望

- (1) as-prepared AgNP を使用して、溶液中の金属カチオンの効率的捕捉と定量分析に成功した。
  - (2) PMBA-SAM 膜をコートした AgNP を用いて、溶液中の金属カチオンの効率的捕捉と定量分析に成功した。As-prepared AgNP とほぼ同程度の捕捉効率が実証された。
  - (3) PATP-SAM コートした AgNP を用いて、溶液中のアニオンの効率的捕捉と定量分析、状態分析に成功した。
- 以上の結果から、as-prepared AgNP とともにアニオン性チオールである PMBA-SAM 膜及びカチオン性チオールである PATP-SAM 膜を AgNP 上に形成することで、有害

化学種を含む溶液中の重金属カチオン及び幅広いアニオンとのクーロン引力により近接状態を形成することができること、同時に捕捉されたアニオン種の存在状態を、flocculation-extinction 及び高感度 flocculation-SERS 分光法により、詳細に分析できることが明らかとなった<sup>[11]</sup>。

今後、実際の環境水(自然水)や土壌中の重金属イオン、有害有機物アニオンなどの分析に用いることで、繰り返し利用できる AgNP による効率的な汚染物質の識別と定量分析が実用化されるものと期待できる。

#### 6. 参考文献

- (1) M. Futamata et al., *Physical Chemistry and Chemical Physics* 13 (2011) 12454-12462, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011)5271-5279, *ibid.* 114 (2010) 7502-7508, *Journal of Raman Spectroscopy* 44 (2012) 406-411.
- (2) P. C. Lee, D. J. Meisel, *Journal of Physical Chemistry* 1982, 86, 3391-3395.
- (3) D. D. Evanoff, G. Chumanov, *Journal of Physical Chemistry B*. 2004, 1008, 13957-13962.
- (4) イスラエルアチビリ(大島訳), ”分子間力と表面力(第3版)”, 朝倉書店.
- (5) Cu<sup>2+</sup>について、差吸収分光法により、AgNP の近接状態形成により、2,000 個/AgNP の捕捉が得られ(論文発表準備中)、ICP 分析でほぼ一致する結果を得ている。より定量的な解析を現在進めている。
- (6) J-W. Park et al., *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 1907-1921.
- (7) S. Handa, Y. Yu, M. Futamata, *Vibrational Spectroscopy*, 72 (2014) 128-134.
- (8) T. Mukaiyama, T. Yajima, M. Futamata, *Electronic Journal of Surface Science and Nanotechnology* 13 (2015) 223-230.
- (9) 石倉真保, 鈴木悠宜, 二又政之, *表面科学*36 (2015) 印刷中.
- (10) K. Akai, C. Iida, M. Futamata, *Journal of Optics*, in revision.
- (11) M. Futamata et al., *Faraday Discussions* 178 (2015) 203-220, 及び *ibid.* 221-240.

# Investigation to Develop Highly Efficient Analytical Method to Trap and to Remove Heavy Metal Ions, Toxic Inorganic and Organic Ions from Environment

Masayuki Futamata

Graduate School of Science and Engineering, Saitama University

## Summary

### 1. Objectives and Contents

We investigated to develop analytical method to trap and to remove heavy metal ions, toxic inorganic and organic ions most efficiently from environment using metal nanoparticles such as silver nanoparticles (AgNPs). In this method, electrostatic and chemical interactions are utilized between negatively charged AgNPs and metal cations in test solutions. In the future, we will apply this method to natural water from ground, river, lake and sea to monitor environmental pollutions, and to clean it.

### 2. Experimental procedures

AgNPs with average radii of 15-20 nm and density of  $3.3 \times 10^{14}$  particles/L were prepared by using a citrate reduction method. As-prepared AgNPs, which are covered by citrate anions, and those substituted by  $\text{Cl}^-$  ions were utilized for electrostatic attraction of cationic ions in aqueous solutions. In addition, thiol molecules with functional groups like  $-\text{COOH}$  in p-mercaptobenzoic acid (PMBA) and  $-\text{NH}_2$  in p-aminothiophenol (PATP) were used to trap cations and anions in solutions by adjusting pH in solutions. When electrostatic interactions between thiols on AgNPs and ions are switched on, AgNPs are flocculated, which is monitored by coupled plasmon peaks in extinction spectral measurements. Amount of trapped metal ions was quantitatively analyzed by subtractive absorption method [1], which was confirmed by ICP analysis. Furthermore, adsorbed species were elucidated by our flocculation-surface enhanced Raman scattering spectroscopy [2]. Such thiol molecules are useful to re-use AgNPs after centrifugation of flocculated AgNPs with heavy metal ions by tuning pH in solutions.

### 3. Results

We developed a new analytical method on the basis of flocculation of AgNP by utilizing electrostatic and chemical interaction between AgNPs and target ions.

- (1) Metal cations in solutions were efficiently trapped on as-prepared AgNPs, with a typical quantity of 2,000-4,000 ions per each AgNP, which corresponding to  $\sim 1$  mol ions/1 Kg-AgNPs, which was essentially the same for  $\text{Cl}^-$  substituted AgNPs.
- (2) PMBA-SAM and PATP-SAM covered AgNPs showed essentially the same trapping efficiency as observed for as-prepared AgNPs. In addition, trapped species were elucidated by using flocculation-SERS method. We also confirmed that trapped anions and cations thiols on AgNPs can be released by adjusting pH in solutions.

Thus, we achieved our target to trap and elucidate target cations and anions in solutions with high efficiency.

### 4. Future prospects

Further efforts will allow us to establish this as a new analytical method for monitoring environmental pollutions in natural water quantitatively.

## 5. References

- (1) M. Futamata et al., *Physical Chemistry and Chemical Physics* 13 (2011) 12454-12462, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011)5271-5279, *ibid.* 114 (2010) 7502-7508, *Journal of Raman Spectroscopy* 44 (2012) 406-411.
- (2) S. Handa, Y. Yu, M. Futamata, *Vibrational Spectroscopy*, 72 (2014) 128-134. *Journal of the Surface Science Society of Japan* 34 (2014) 345-350.
- (3) T. Mukaiyama, T. Yajima, M. Futamata, *Electronic Journal of Surface Science and Nanotechnology (e-JSSNT)* 13 (2015) 223-230.
- (4) M. Futamata et al., *Faraday Discussions* 178 (2015) 203-220.